

⑩ 日本国特許庁(J P)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-221638

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)10月2日

G 01 N 27/12

C-6843-2G

審査請求 有 発明の数 1 (全9頁)

⑮ 発明の名称 ガス検知素子

⑯ 特 願 昭60-255098

⑰ 出 願 昭54(1979)6月13日

⑱ 特 願 昭54-73470の分割

特許法第30条第1項適用 昭和54年5月25日 社団法人電子通信学会発行の「電子通信学会技術研究報告」に発表

⑲ 発 明 者 若 生 彦 治 横浜市戸塚区中田町2691-3

⑳ 出 願 人 神 奈 川 県

㉑ 代 理 人 弁理士 福田 信行 外2名

#### 明 細 書

##### 1. 発明の名称

ガス検知素子

##### 2. 特許請求の範囲

酸化第二スズ、酸化亜鉛を主成分とする焼結体の電気抵抗を測定するガス検知素子において、該ガス検知素子にオスミウム化合物を0.1wt%から3wt%の範囲で配合するようにしたことを特徴とするガス検知素子。

##### 3. 発明の詳細な説明

この発明は、ガス検知素子の温度特性を補償する方法と該補償法等に使用することができる素子に関する。

一般に従来より知られているガス検知素子は酸化第二スズまたは酸化亜鉛、酸化第二鉄などの金属酸化物にPd、Ptなどの白金系触媒の他にSb、Al、Fe、Ni、Zn、Si、Ti、Zrなどを添加してガス感度を向上させる研究が行われてきたが、温度特性については顧みられず、事実従来よりガス感度の優れたガス検知素子は多く知られているが、温

度特性の優れたガス検知素子は皆無に等しい。

そこで、従来より知られたガス検知素子を使用してガス検知を行う場合には、最高のガス感度を確保するような特定温度に素子温度特性を補償しながら測定を行うことがなされてきた。

しかし、素子温度を特定温度に維持する方法においては、加熱用電源電圧変動や環境温度変化の影響を受けて素子温度が変化するため實際上、ガス感度特性を一定に保持することは困難である。

またガス検知素子の温度特性を補償する方法については、従来より使用電源電圧変動に対しては安定化電源、チェナードायオードを、環境温度変化に対してはバイメタル、サーミスタを使用してきたが、これらの補償法は必然的に複雑な電気回路になりがちで高価なわりに補償範囲が狭いものになっている。

この発明は、上記実情に鑑みガス検知素子のガス感度を確実に、かつ高度に維持することができるような補償法を開発する目的で研究した結果、ガス検知素子と同じ抵抗係数を持ちながらガス感

度の殆どない新規な金属酸化物半導体を温度補償素子として使用することにより所期の目的とする補償効果が見出されて完成したものである。

この発明に係る温度補償素子はルビジウム、イリジウム化合物の一種又は二種以上を0.1wt%から3wt%の範囲で酸化第二スズ、酸化亜鉛を主成分とする金属酸化物半導体素子である。

例えば酸化第二スズに塩化パラジウムを添加した場合にはプロパンガス感度は向上するのであるが、酸化第二スズにルビジウム、イリジウム化合物を添加すると、酸化第二スズのプロパンガス感度は完全に失われる。

第1図は、種々の触媒を酸化第二スズに添加した素子のプロパンガス検知特性を示すものである。これによれば、添加によって無添加の酸化第二スズ素子より高い感度を示したが、オスミウム、ロジウムについては無添加の酸化第二スズ素子と同程度の感度を示し、ルビジウムについてはプロパンガスに対する検知能力を失わせる効果を

もっており、またイリジウムについてはこれより低温度焼成して素子を製造した場合にプロパンガス検知能力を失わせる。この効果はn型半導体を原子価制御することによりp型半導体化した結果得られたものである。

また、ガス検知素子とこの発明に係る温度補償素子の抵抗温度特性の比較は第2図に示す。

ここでガス検知素子は93wt%酸化第二スズ、1wt%塩化パラジウム、1wt%焼結助剤、5wt%ガラス成分を主成分とするものを使用した。

Aは、検知素子の空気中における抵抗温度曲線、Cは、検知素子のプロパンガス0.1V%含む空気中における抵抗温度曲線を示す。また温度補償素子は92wt%酸化第二スズ、1wt%塩化パラジウム、1wt%塩化ルビジウム、1wt%焼結助剤、5wt%ガラス成分を主成分とするものを使用した。Bは、温度補償素子の空気中における抵抗温度曲線、Dは温度補償素子のプロパンガス0.1V%含む空気中における抵抗温度曲線を示す。

第2図によれば、検知素子はガス検知前後でAとCの電気抵抗比率が最大を示すときの素子温度、即ち250℃から450℃の間のある特定温度で測定を行うのであるが、AとCの電気抵抗比率が素子温度で変わるため、温度補償する必要がある。この場合CとDの電気抵抗比率は、第2図より明らかなように素子温度に関係なく常に一定であるから検知素子の温度補償素子として利用することができるのである。

なお、第2図にはCとDの電気抵抗比率が素子温度に関係なく常に一定である場合を示したが、検知ガスの種類或は検知素子の成分が異なる場合には、この比率が一定でなくなることもある。

このような場合には、素子の抵抗温度係数の経過に寄与するオスミウム化合物、ロジウムの1種又は2種以上を素子中に加えて検知素子と温度補償素子の電気抵抗比率を一定にしてもよい。

第3図は、オスミウム化合物、ロジウムが素子の抵抗温度係数の低下に寄与することを示す素子の抵抗温度特性曲線である。ここで(イ)は塩化

ルビジウム0.7wt%添加した酸化第二スズ素子の抵抗温度曲線、(ロ)は塩化イリジウム1.7wt%添加した酸化第二スズ素子の抵抗温度曲線、(ハ)は酸化オスミウム1.4wt%添加した酸化第二スズ素子の抵抗温度曲線、(ニ)はロジウム粉末0.6wt%添加した酸化第二スズ素子の抵抗温度曲線、(ホ)は塩化パラジウム1wt%添加した酸化第二スズ素子の抵抗温度曲線を示す。

これより明らかなように、ルビジウム、イリジウム、パラジウムについては抵抗温度係数の低下が全く認められなかったが、酸化オスミウムとロジウムについては抵抗温度係数の低下に寄与する。したがってオスミウム、ロジウムの1種又は2種以上の配合比をガス検知素子の特性に合致するように調節して素子中に配合すれば、検知素子と温度補償素子の電気抵抗比率を一定にすることができるのである。

なお、オスミウム、ロジウムは第1図にも示したようにガス感度については無添加の酸化第二スズ素子と同程度の感度を示すため、ガスによる影

器がなく、したがって検知素子、温度補償素子のいずれに配合してもよい。

次に、この発明に係る温度補償素子を利用した補償法について説明すると、この補償は検知素子を組み込んだ検知回路に、温度補償素子を組み込んだ温度補償回路を併設した装置を利用することにより行なうことができる。

例えば、ブリッジ回路の一辺に検知素子を組み込み、他の一辺に温度補償素子を組み込んだ回路装置を利用することができる。即ち、被検知ガスを含むガスが検知素子を通過する際の電気抵抗値を温度補償素子によって補償して測定し、該測定値よりガス中の被検知ガス量を測定するのである。

この場合検知素子と温度補償素子の温度が同一でないと、検知素子と温度補償素子の電気抵抗比率が一定になり得ず、補償効果が発揮できない。しかし、検知素子と温度補償素子の温度は、電源電圧変動や環境温度変化の影響を受けるところからこれを同一にすることが困難である。

なお、第4図の実施例では、加熱可能な電気絶縁体基板1の裏面に加熱抵抗体3を設け、該加熱抵抗体3を加熱する例について述べたが、加熱抵抗体3を設けなくても電源電圧変動や環境温度変化の影響を受けないような場合には、同一基板上に検知素子と温度補償素子を設ければよい。

一方、上記実施例では温度補償素子を用いてガス検知素子の温度補償を行う例について述べたが、ガス検知素子にオスミウム化合物、ロジウムの1種又は2種以上を配合して温度特性のないような検知素子を形成し、これを用いてガス検知を行えば、特別に温度補償素子を用いなくても温度補償された検知を行うことができる。

また、この実施例ではプロパンガスについて述べたが、金属酸化物中に配合するパラジウム、ルビジウム、イリジウム、オスミウム、ロジウムの種類を選択し、また添加量を選択することにより一酸化炭素ガス、都市ガス等のガス検知の温度補償も行なうことができる。

第5図は、パラジウム、ルビジウムを酸化第二

この発明では、電源電圧変動や環境変化の影響を受けないようにするために、第4図に示すように加熱可能な電気絶縁体基板1の一面には両端に電極2a, 2bを有する加熱抵抗体3を設け、電極2a, 2bには加熱用電源4を接続するとともに、基板1の他面には両端に電極5a, 5bを有するガス検知素子6と両端に電極7a, 7bを有する温度補償素子8を設け、更にガス検知素子6、温度補償素子8及び固定抵抗R、可変抵抗R'でガス検知用ブリッジ回路を構成する。

そしてガス検知測定に際しては加熱用電源4によって加熱抵抗体3を加熱し、ガス検知素子6と温度補償素子8を同一の加熱条件下において温度補償しながらガス検知を行うのである。

この場合ガス検知素子6と温度補償素子8は同一の加熱条件下に置かれているため、電源電圧変動や環境温度変化の影響を受けることなく測定することができ、したがって出力端子Oからは正確に温度補償された測定値を取り出すことができる。

スズに添加した場合のプロパンガス(実線)、一酸化炭素ガス(破線)の選択特性を示すものであり、このようにガス選択性の異なる素子を使用することにより2種以上のガスを含む場合のガス検知を行うことができる。

第6図は、2種以上のガスを含む場合のガス検知の実施態様を示すものであり、電気絶縁体基板1の一面にはガス検知素子6と温度補償素子8の他にガス検知素子6'、温度補償素子8'を設け、第4図に示すようにガス検知素子6、温度補償素子8を組み込んだブリッジ回路を構成するとともにガス検知素子6'、温度補償素子8'を組み込んだブリッジ回路を構成する。

そしてガス検知測定に際しては加熱用電源4によって加熱抵抗体3を加熱し、ガス検知素子6、6'、温度補償素子8、8'を同一の加熱条件下において温度補償しながらガス検知を行うのである。

この場合ガス検知素子8、8'にガス選択性ある素子を使用すれば、2種のガス、例えばプロパ

ンと一酸化炭素が別々の素子に検知される。

そこで多種類のガスを同時に、しかも温度補償されて正確に測定することができるのである。

更に、この発明で製造されたガス検知素子は故障がなく、微弱素子温度変化も同時に確実に補償でき、かつ安価で小型化したものを得ることができる。

次に、この発明を実施例によって具体的に説明するが、この発明はこの要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものでない。

#### 実施例

93wt% 酸化第二ニズ、1wt% 塩化パラジウム、1wt% 焼結助剤、5wt% ガラス成分を主成分とするガス検知素子6は素子温度300℃のとき最大プロパンガス感度を示した。

一方、92wt% 酸化第二ニズ、1wt% 塩化パラジウム、1wt% 塩化ルビジウム、1wt% 焼結助剤、5wt% ガラス成分を主成分とする温度補償素子8は、ガス検知素子6と同じ抵抗温度特性をもちながらガスに極めて感応しにくい特性をもつもの

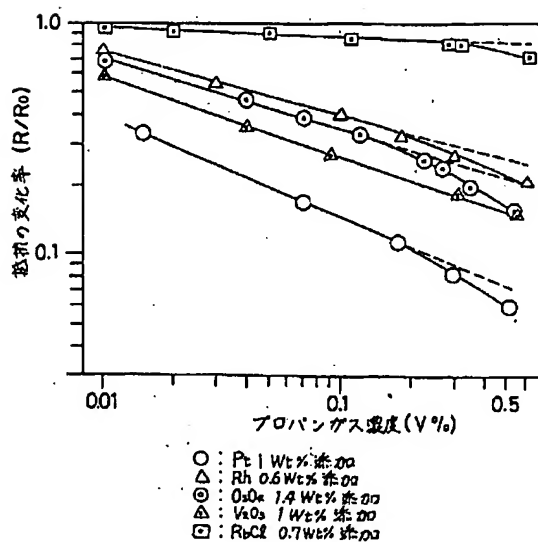
であった。

この四素子を電気絶縁体基板1上に印刷し、650℃から800℃の電気路中で焼成し、第4図に示した電気回路に組み込むことにより、ガス感度は電源変動や環境温度変化の影響を受けることなく測定することができた。

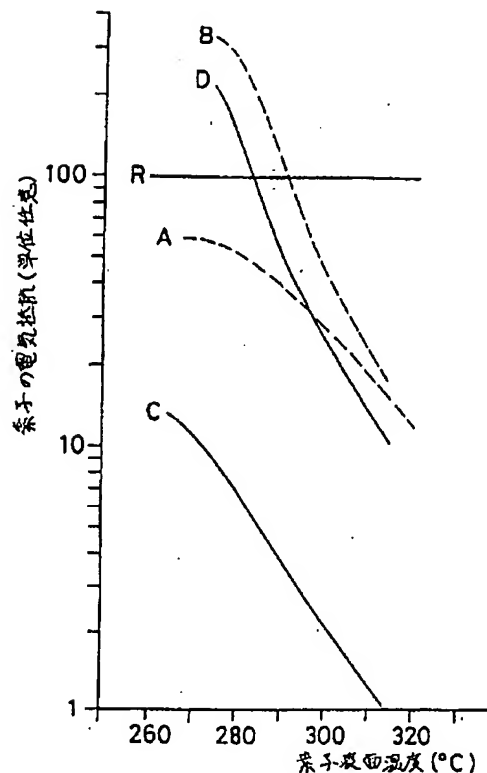
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は、種々の触媒を添加した素子のガス検出特性を示す図、第2図は、素子の表面温度に対しての電気抵抗特性を示す図、第3図は、種々の触媒を添加した場合の抵抗温度特性を示す図、第4図は、この発明の一実施態様を示す回路装置の概略図、第5図は、種々の触媒を添加した場合のガス選択特性を示す図、第6図は、2種以上のガスを同時に検知する場合の実施態様を示す図である。

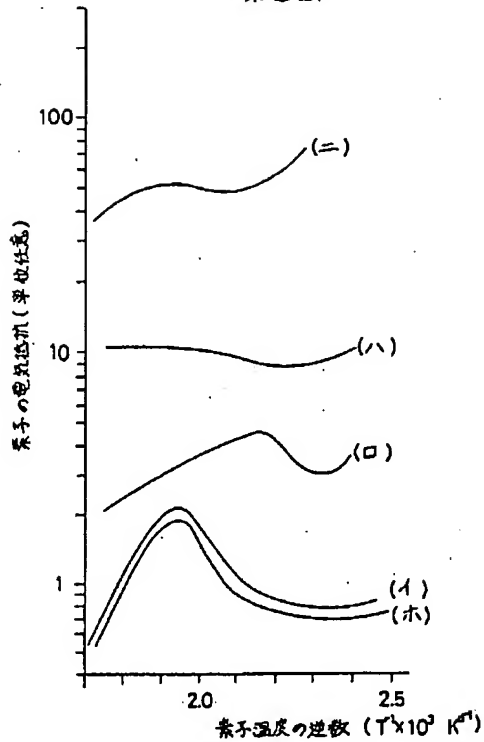
第1図



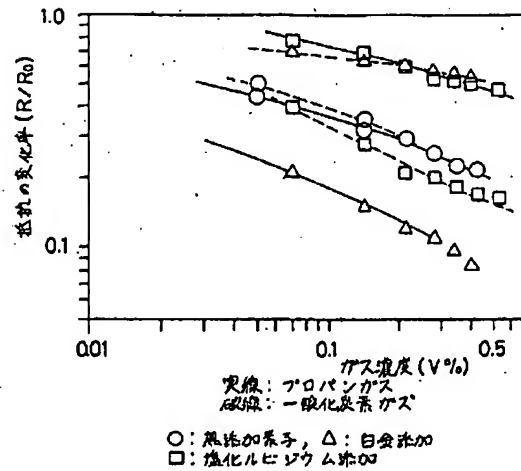
第2図



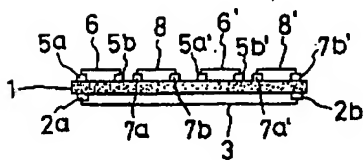
第3図



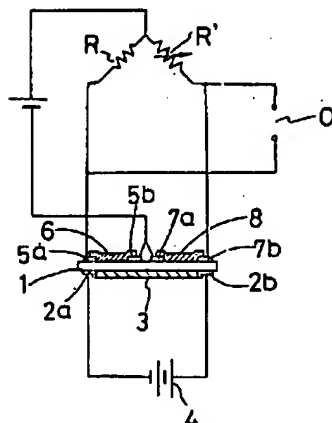
第5図



第6図



第4図



## 手続補正書 (自発)

昭和 60 年 11 月 26 日

特許庁長官 宇賀 道 郎 殿

1. 事件の表示

昭和 60 年 11 月 18 日付提出の特許願

2. 発明の名称

ガ ス 検 知 素 子

3. 補正する者

事件との関係 特許出願人

神 奈 川 県 方式  
審 査

4. 代 理 人

〒105 東京都港区西新橋 1-6-13 柏屋ビル

電 話 03 (501) 8751 (代 表)

4324 弁 理 士 福 田 信 行

5. 補正命令の日付

昭 和 年 月 日

6. 補正の対象

明 細 書

7. 補正の内容

明細書全文を別紙の通り訂正する(但し、  
発明の名称は変更なし)

60.11.26

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

ガス検知素子

## 2. 特許請求の範囲

酸化第二スズ、酸化亜鉛を主成分とする焼結体の電気抵抗を測定するガス検知素子において、該ガス検知素子にオスミウム化合物を0.1wt%から3wt%の範囲で配合するようにしたことを特徴とするガス検知素子。

## 3. 発明の詳細な説明

この発明は、電気抵抗測定によるガス検知素子であって、例えば温度補償素子と併用して使用する場合、その抵抗温度特性を温度補償素子のそれと同一にしてガス検知感度を向上させるようにしたガス検知素子に関するものである。

一般に従来より知られているガス検知素子は酸化第二スズまたは酸化亜鉛、酸化第二鉄などの金属酸化物にPd、Ptなどの白金系触媒の他にSb、Al、Fe、Ni、Zn、Si、Ti、Zrなどを添加してガス感度を向上させる研究が行われてきたが、温度特

性については顧みられず、また本発明よりガス感度の優れたガス検知素子は多く知られているが、温度特性の優れたガス検知素子は皆無に等しい。

そこで、従来より知られたガス検知素子を使用してガス検知を行う場合には、最高のガス感度を確保するような特定温度に素子温度特性を補償しながら測定を行うことがなされてきた。

しかし、素子温度を特定温度に維持する方法においては、加熱用電源電圧変動や環境温度変化の影響を受けて素子温度が変化するため實際上、ガス感度特性を一定に保持することは困難である。

またガス検知素子の温度特性を補償する方法については、従来より使用電源電圧変動に対しては安定化電源、チューナダイオードを、環境温度変化に対してはバイメタル、サーミスタを使用してきたが、これらの補償法は必然的に複雑な電気回路になりがちで高価なわりに補償範囲が狭いものになっている。

そこで、本願発明者等は原出願（特願昭

54-73470号）で、ガス検知素子と併用して該ガス検知素子のガス感度を確実に、かつ高度に維持することができるような温度補償素子を提案した。

この温度補償素子はガス検知素子と同じ抵抗係数を持ちながらガス感度の殆どない新規な金属酸化物半導体であって、具体的にはルビジウム、イリジウム化合物の一種又は二種以上を0.1wt%から3wt%の範囲で配合した酸化第二スズ、酸化亜鉛を主成分とする焼結体から構成される金属酸化物半導体素子で構成されている。

即ち、例えば酸化第二スズに塩化パラジウムを添加した場合にはプロパンガス感度は向上するのであるが、酸化第二スズにルビジウム、イリジウム化合物を添加すると、酸化第二スズのプロパンガス感度は完全に失われ、しかも抵抗係数は変わらない。

これを更に詳しく説明すると、第1図は種々の触媒を酸化第二スズに添加した素子のプロパンガス検知特性を示すものである。これによれば、添加によって無添加の酸化第二スズ素子より高い感

度を示したが、オスミウム、ロジウムについては無添加の酸化第二スズ素子と同程度の感度を示し、ルビジウムについてはプロパンガスに対する検知能力を失わせる効果をもっており、またイリジウムについてはこれより低温度焼成して素子を製造した場合にプロパンガス検知能力は失われている。

この効果はn型半導体を原子価制御することによりp型半導体化した結果得られたものであるが、この現象を利用することによりガス検知素子の温度補償を行なうことができる。

これを第2図に従って説明すると、第2図はガス検知素子と原出願の温度補償素子との抵抗温度特性の比較を示すものである。

ここでガス検知素子は93wt% 酸化第二スズ、1wt% 塩化パラジウム、1wt% 焼結助剤、5wt% ガラス成分を主成分とするものを使用した。Aは、検知素子の空気中における抵抗温度曲線、Cは、検知素子のプロパンガス0.1V%含む空気中における抵抗温度曲線を示す。

また温度補償素子は92wt% 酸化第二スズ、1wt% 塩化バリウム、1wt% 塩化ルビジウム、1wt% 焼結助剤、5wt% ガラス成分を主成分とするものを使用した。Bは、温度補償素子の空気中における抵抗温度曲線、Dは温度補償素子のプロパンガス0.1V% 含む空気中における抵抗温度曲線を示す。

第2図によれば、検知素子はガス検知前後でAとCの電気抵抗比率が最大を示すときの素子温度、即ち250℃から450℃の間のある特定温度で測定を行うのであるが、AとCの電気抵抗比率が素子温度で変わるため、温度補償する必要がある。これに対して、CとDの電気抵抗比率は、第2図より明らかなように素子温度に関係なく常に一定であるから検知素子の温度補償素子として利用することができるのである。

原出願ではこの現象を利用してガス検知素子と温度補償素子とからなるガス検知装置を提案した。

しかし、このガス検知装置は第2図のCとDの

酸化第二スズ素子の抵抗温度曲線、(ホ)は塩化バリウム1wt% 添加した酸化第二スズ素子の抵抗温度曲線を示す。

これより明らかなように、ルビジウム、イリジウム、バリウムについては抵抗温度係数の低下が全く認められなかったが、酸化オスミウムについては抵抗温度係数の低下に寄与する。

また、オスミウム化合物は第1図にも示したようにガス感度については無添加の酸化第二スズ素子と同程度の感度を示すため、ガスによる影響がなく、ガス検知素子に配合することができる。

したがって、この発明では酸化第二スズ、酸化亜鉛を主成分とする焼結体により構成されるガス検知素子において、オスミウム化合物を0.1wt%から3wt%の範囲内で、配合してその電気抵抗比率を温度補償素子の電気抵抗比率と同一にするように調整したものである。

なお、この場合オスミウム化合物の配合量が0.1wt%以下では周囲温度による素子特性の変動を補償する効果が低下し、また3wt%以上では配合

ように電気抵抗比率が素子温度に関係なく常に一定である場合には温度補償され、精度よくガス検知を行なうことができるが、検知ガスの種類或は検知素子の成分が異なる場合には、この比率が一定でなくなることもあり、このような場合には精度のよいガス検知を行なうことができない。

そこで、この発明では上述のようにガス検知素子と温度補償素子の電気抵抗比率が異なるような場合にも、正確なガス検知ができるような方法を研究した結果、オスミウム化合物がガス検知素子の抵抗温度係数の低下に寄与することを見出し、この知見を基にこの発明を完成したものである。

第3図は、オスミウム化合物が素子の抵抗温度係数の低下に寄与することを示す素子の抵抗温度特性曲線である。ここで(イ)は塩化ルビジウム0.7wt%添加した酸化第二スズ素子の抵抗温度曲線、(ロ)は塩化イリジウム1.7wt%添加した酸化第二スズ素子の抵抗温度曲線、(ハ)は酸化オスミウム1.4wt%添加した酸化第二スズ素子の抵抗温度曲線、(ニ)はロジウム粉末0.6wt%添加した酸

物によるガス感知選択能力を考慮する必要が生じてくる。

また、オスミウム化合物は温度補償素子に配合してその電気抵抗比率をガス検知素子のそれと同一にするようにしてもよい。

なお、この場合温度補償素子とガス検知素子の配合成分及び配合割合は検知ガスの種類によって異なり、検知ガスがプロパンの場合には、例えば酸化第二スズに塩化バリウム、酸化オスミウムを配合したガス検知素子に対して酸化第二スズに酸化オスミウムを配合した温度補償素子を使用することができる。

更に、ガス検知素子にオスミウム化合物の配合してその電気抵抗比率を調整すれば、温度補償素子と併用することなく、単独で使用して正確なガス検知を行なわせることもできる。

次に、この発明に係るガス検知素子を利用した補償法について説明すると、この補償はこの発明に係る検知素子を組み込んだ検知回路に、温度補償素子を組み込んだ温度補償回路を併設した装置

を利用することにより行なうことができる。

例えば、ブリッジ回路の一边にこの発明に係る検知素子を組み込み、他の一边に温度補償素子を組み込んで回路装置を構成し、被検知ガスを含むガスが検知素子を通過する際の電気抵抗値を温度補償素子によって補償して測定し、該測定値よりガス中の被検知ガス量を測定するのである。

この場合検知素子と温度補償素子の温度が同一でないと、検知素子と温度補償素子の電気抵抗比率が一定になり得ず、補償効果が発揮できない。

しかし、検知素子と温度補償素子の温度は、電源電圧変動や環境温度変化の影響を受けるところからこれを同一にすることが困難である。

そこで、この実施例では電源電圧変動や環境変化の影響を受けないようにするために、第4図に示すように加熱可能な電気絶縁体基板1の一面には両端に電極2a, 2bを有する加熱抵抗体3を設け、電極2a, 2bには加熱用電源4を接続するとともに、基板1の他面には両端に電極5a, 5bを有するガス検知素子6と両端に電極7a, 7bを有する温

度補償素子8の温度補償を行う例について述べたが、前述のようにガス検知素子に配合されるオスミウム化合物の量を調節すれば、特別に温度補償素子を用いなくても温度補償されたガス検知を行うことができる。

また、この実施例ではプロパンガスについて述べたが、金属酸化物中に配合するパラジウム、ルビジウム、イリジウム、オスミウム、ロジウムの種類を選択し、また添加量を選択することにより一酸化炭素ガス、都市ガス等のガス検知の温度補償を行うことができる。

第5図は、パラジウム、ルビジウムを酸化第二スズに添加した場合のプロパンガス(実線)、一酸化炭素ガス(破線)の選択特性を示すものであり、このようにガス選択性の異なる素子を使用することにより2種以上のガスを含む場合のガス検知を行うことができる。

第6図は、2種以上のガスを含む場合のガス検知の実施態様を示すものであり、電気絶縁体基板1の一面にはガス検知素子6と温度補償素子8の

温度補償素子8を設け、更にガス検知素子6、温度補償素子8及び固定抵抗 $R$ 、可変抵抗 $R'$ でガス検知用ブリッジ回路を構成する。

そしてガス検知測定に際しては加熱用電源4によって加熱抵抗体3を加熱し、ガス検知素子6と温度補償素子8を同一の加熱条件下において温度補償しながらガス検知を行うのである。

この場合ガス検知素子6と温度補償素子8は同一の加熱条件下に置かれているため、電源電圧変動や環境温度変化の影響を受けることなく測定することができ、したがって出力端子Oからは正確に温度補償された測定値を取り出すことができる。

なお、第4図の実施例では、加熱可能な電気絶縁体基板1の裏面に加熱抵抗体3を設け、該加熱抵抗体3を加熱する例について述べたが、加熱抵抗体3を設けなくても電源電圧変動や環境温度変化の影響を受けないような場合には、同一基板上に検知素子と温度補償素子を設ければよい。

一方、上記実施例では温度補償素子を用いてガ

ス検知素子6、温度補償素子8を設け、第4図に示すようにガス検知素子6、温度補償素子8を組み込んだブリッジ回路を構成するとともにガス検知素子6、温度補償素子8を組み込んだブリッジ回路を構成する。

そしてガス検知測定に際しては加熱用電源4によって加熱抵抗体3を加熱し、ガス検知素子6、8、温度補償素子8、8'を同一の加熱条件下において温度補償しながらガス検知を行うのである。

この場合ガス検知素子6、6'にガス選択性ある素子を使用すれば、2種のガス、例えばプロパンと一酸化炭素が別々の素子に検知される。

そこで多種類のガスを同時に、しかも温度補償されて正確に測定することができるのである。

更に、上記実施例のようなガス検知装置においては故障がなく、微細素子温度変化も同時に確実に補償でき、かつ安価で小型化が可能となる。

次に、この発明を実施例によって具体的に説明するが、この発明はこの要旨を越えない限り、以



下の実施例に限定されるものでない。

#### 実施例

92.6wt% 酸化第二スズ、1.4wt% 酸化オスミウム、1wt% 焼結助剤、5wt% ガラス成分を主成分とするガス検知素子のガス感度特性は第1図(○の直線)、抵抗温度特性は第3図の(ハ)に示すごとくであった。

また、上記ガス検知素子を温度補償素子Bとして使用する場合には、ガス検知素子Bとしては93wt% 酸化第二スズ、1wt% 塩化パラジウム、1wt% 焼結助剤、5wt% ガラス成分の組成に1.4wt%の酸化オスミウムを配合して焼成したものが、上記温度補償素子Bの抵抗温度特性と略々同一の抵抗温度特性を示したのでこれを使用した。

そして、この両素子を電気絶縁体基板1上に印刷し、650℃から800℃の電気炉中で焼成し、第4図に示した電気回路に組み込んでプロパンガスの検知測定を行なったところ、ガス感度は電源変動や環境温度変化の影響を受けることなく測定することができた。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は、種々の触媒を添加した素子のガス検出特性を示す図、第2図は、素子の表面温度に対しての電気抵抗特性を示す図、第3図は、種々の触媒を添加した場合の抵抗温度特性を示す図、第4図は、この発明の一実施態様を示す回路装置の概略図、第5図は、種々の触媒を添加した場合のガス選択特性を示す図、第6図は、2種以上のガスを同時に検知する場合の実施態様を示す図である。

特許出願人 神 奈 川 県

同 代理人 弁理士 福田哲行

同 代理人 弁理士 福田武通

同 代理人 弁理士 福田賢三

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—96442

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>  
G 01 N 27/16  
// F 23 N 5/24

識別記号

庁内整理番号  
6928—2G  
7411—3K

⑬ 公開 昭和55年(1980)7月22日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 2 頁)

## ⑭ 接触燃焼式一酸化炭素検知素子

茅ヶ崎市東海岸北4の14の69

⑮ 出 願 人 株式会社カーク

東京都港区西新橋2-16-1全国

たばこセンタービル内

⑯ 特 願 昭54—3040

⑰ 出 願 昭54(1979)1月17日

⑱ 発 明 者 大野義雄

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

接触燃焼式一酸化炭素検知素子

## 2. 特許請求の範囲

接触燃焼式ガス検知素子のブリッジ電圧を調節して素子温度を150℃～230℃となる様に設定し、一酸化炭素のみはガス密度を所与よりした検知素子

## 3. 発明の詳細な説明

接触燃焼式ガス検知素子は細い白金線をコイル状に巻き、その上にアルミナのような絶縁体を塗布し、その表面に活性触媒を塗布した活性触媒体と、同一形状の全くガス密度をもたない補償触媒体がある。

この検知素子を使用し、ブリッジ回路を構成し、適当なブリッジ電圧を印加し、素子温度を一定にする。可燃性ガスが活性触媒に触れて燃焼を開始する温度は、可燃性ガスの化学的安定度によって異なる性質とみられる。

メタンでは250℃位から燃焼が開始し、350～400℃でガス密度が最高の条件となり、エタノールではメタンに比べ温度が低く、化学的に安定なメタンでは340℃位から燃焼が開始し、390～450℃でガス密度が最高の条件となる。

化学的に不安定な一酸化炭素では180℃位から燃焼が開始し、170～200℃でガス密度が最高の条件となる。

この温度では他のガスが燃焼を開始しないので素子温度をこの条件にすれば、一酸化炭素のみを検出することが出来る。

接触燃焼式のガス密度は次の式で表はされる

$$\Delta V = d \cdot m \cdot Q / C$$

d...係数    Q...分子燃焼熱  
m...ガス濃度, C...熱容量

従って同一検知素子で、ガス濃度を一定とすれば、物質の分子燃焼熱に比例する。

物質名	分子燃焼熱
一酸化炭素(CO)	68.65 Kcal
メタン (CH <sub>4</sub> )	211.9
エタノール (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH)	728

この値より計算すれば、一酸化炭素のガス密度はメタンの32.3%に相当する。

一酸化炭素は極めて低濃度の50～300PPMの低濃度の検知が要求されるので、 $\Delta V = \frac{\Delta R}{4R} \times E$  の式より計算すればブリッジ電圧の低い検知素子を製作し、素子温度を150～230℃にする条件で使用すると、低濃度の一酸化炭素のみを検知することが可能である。

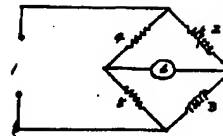
## 実施例

- ブリッジ電圧 10V 素子電流 53mA CH<sub>4</sub> 0.1% 30mV  
素子温度 200℃  
ブリッジ電圧 0.0V 33.9mA 素子温度 170℃ に設定すれば  
CO 500PPM 5mV の出力が得られる。
- ブリッジ電圧 20V 32.6mA 素子温度 195℃ に設定すれば  
CO 100PPM 4.5mV  
300PPM 14mV の出力が得られる。

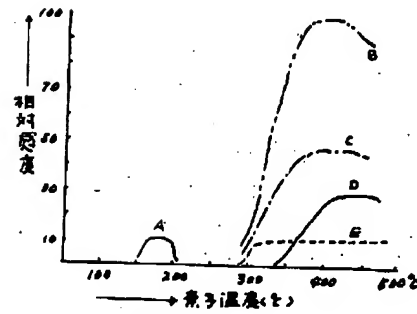
#### 42. 図面の簡単な説明

オ1図は接触燃焼式ガス検知素子のブリッジ回路の構成図を示す。1はD.C.電圧源、2はA.C.の電圧を印加する導線、3は活性抵抗部、4は補償抵抗部、5は電流計、6はMPメータを示す。

オ2図は同一濃度の試料をとるの素子温度と相対湿度を示す。Aは一酸化炭素、Bはイソブタン、Cはエチルアルコール、Dはメタン、Eは水蒸気を示す。



オ1図



オ2図

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭55—96442

⑫ Int. Cl.<sup>3</sup>  
G 01 N 27/16  
// F 23 N 5/24

識別記号

庁内整理番号  
6928—2G  
7411—3K

⑬ 公開 昭和55年(1980)7月22日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 2 頁)

⑭ 接触燃焼式一酸化炭素検知素子

茅ヶ崎市東海岸北4の14の69

⑮ 出 願 人 株式会社カーク

東京都港区西新橋2-16-1全国

たばこセンタービル内

⑯ 特 願 昭54—3040

⑰ 出 願 昭54(1979)1月17日

⑱ 発 明 者 大野義雄

明 細 書

1. 発明の名称

接触燃焼式一酸化炭素検知素子

2. 特許請求の範囲

接触燃焼式ガス検知素子のブリッジ電圧を調節して素子温度を150℃〜230℃になるように設定し、一酸化炭素のみでガス濃度を所望の値に検知素子

3. 発明の詳細な説明

接触燃焼式ガス検知素子は細い白金線がコイル状に巻かれたエポキシ樹脂製の絶縁体とガラスの表面に活性触媒を塗布した活性触媒体と、同一形状の金でガス濃度を検知する触媒抵抗体からなる。

この検知素子を使用し、ブリッジ回路を構成し適当なブリッジ電圧を印加して素子温度を一定にする。可燃性ガスが活性触媒に接触して燃焼を開始する温度は可燃性ガスの化学的安定度によって異なる性質とされている。

メタンでは250℃位から燃焼が開始し、350〜400℃でガス濃度が最高の条件となり、エタノールではメタンに比べ温度である。化学的に安定なメタンでは340℃位から燃焼が開始し390〜450℃でガス濃度が最高の条件となる。

化学的に不安定な一酸化炭素では180℃位から燃焼が開始し170〜200℃でガス濃度が最高の条件となる。

この温度では他のガスが燃焼を開始しないので素子温度をこの条件にすれば、一酸化炭素のみを検出することが出来る。

接触燃焼式でのガス濃度は次の式で表はされる

$$\Delta T = G \cdot M \cdot Q / C$$

α … 係数    Q … 分子燃焼熱  
M … ガス濃度    C … 熱容量

従って同一検知素子で、ガス濃度を一定とすれば物質の分子燃焼熱に比例する。

物質名	分子燃焼熱
一酸化炭素(CO)	68.65 Kcal
メタン (CH <sub>4</sub> )	211.9
エタノール (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH)	728

この値を解する時に一酸化炭素のガス濃度はメタンの濃度の32.3%しかないので、

一酸化炭素は極めて低い50〜300PPMの低濃度の検知が必要であるので、 $\Delta T = \frac{Q}{C} \times M$  の式を解する時にブリッジ電圧の面、検知素子は製作し素子温度を150〜230℃にする条件で使用すると、低濃度の一酸化炭素のみを検知することが可能である。

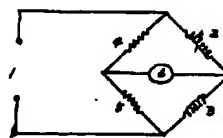
実施例

- ブリッジ電圧 10V 素子電流 83mA CH<sub>4</sub> 0.1% 30MF  
素子温度 400℃  
ブリッジ電圧 0.07 32.9mA 素子温度 170℃ に設定すれば  
CO 500PPM 5mV の出力が得られる。
- ブリッジ電圧 20V 32.6mA 素子温度 190℃ に設定すれば  
CO 100PPM 4.5mV  
300PPM 14mV の出力が得られる。

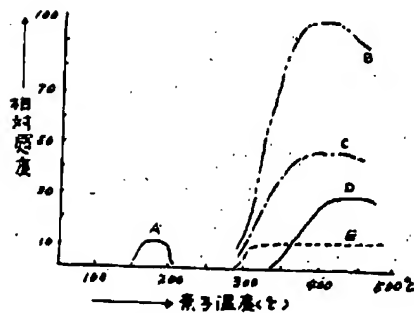
4) 図面の簡単な説明

オ1図は接触燃焼式ガス検知素子のブリッジ回路の構成図を示す。1はD.C.電圧源、2はA.C.の電圧を印加する電源、3は活性担持部、4は補償担持部、5は電流計、6は電源スイッチを示す。

オ2図は同一濃度の比較による素子温度と相対湿度を示す。Aは一酸化炭素、Bはイソブタン、Cはエチルアルコール、Dはメタン、Eは水素を示す。



オ1図



オ2図

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINE(S) OR MARK(S) ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**